

Family list

1 family member for:

JP2002144484

Derived from 1 application.

**1 CUSHIONING MATERIAL HAVING MOLD RELEASE
CHARACTERISTICS AND ITS MANUFACTURING METHOD**

Publication info: JP2002144484 A - 2002-05-21

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CUSHIONING MATERIAL HAVING MOLD RELEASE CHARACTERISTICS AND ITS MANUFACTURING METHOD

Patent number: JP2002144484
Publication date: 2002-05-21
Inventor: MISUMI TAKASHI; NISHIMOTO KAZUO; YAMADA HITOSHI
Applicant: NICHIAS CORP
Classification:
- **international:** B32B25/04; B32B27/00; B32B27/30; C08J3/12;
C08J7/04; C08L15/02; C08L27/16; C08L27/18;
C08L27/20
- **european:**
Application number: JP20000345168 20001113
Priority number(s): JP20000345168 20001113

Abstract not available for JP2002144484

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-144484
(43)Date of publication of application : 21.05.2002

(51)Int.CI. B32B 25/04
B32B 27/00
B32B 27/30
C08J 3/12
C08J 7/04
C08L 15/02
C08L 27/16
C08L 27/18
C08L 27/20

(21)Application number : 2000-345168 (71)Applicant : NICHIAS CORP
(22)Date of filing : 13.11.2000 (72)Inventor : NISHIMOTO KAZUO
YAMADA HITOSHI
MISUMI TAKASHI

**(54) CUSHIONING MATERIAL HAVING MOLD RELEASE CHARACTERISTICS AND ITS
MANUFACTURING METHOD**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a cushioning material having mold release characteristics which has sufficient mold release characteristics and elasticity, and can withstand repeated use.

SOLUTION: A crosslinked fluororubber surface layer is composed by crosslinking a fluororubber containing a fluoroplastic powder wherein the fluoroplastic powder partially exposed on the surface. The cushioning material having mold release characteristics is formed by covering at least one face of a fluororubber molded body with the crosslinked fluororubber surface layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-144484

(P2002-144484A)

(43)公開日 平成14年5月21日 (2002.5.21)

(51)Int.Cl. [*]	識別記号	F I	テマコード(参考)
B 32 B 25/04		B 32 B 25/04	4 F 006
27/00		27/00	J 4 F 070
27/30		27/30	D 4 F 100
C 08 J 3/12		C 08 J 3/12	Z 4 J 002
7/04	C E W	7/04	C E W Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-345168(P2000-345168)

(71)出願人 000110804

ニチアス株式会社

東京都港区芝大門1丁目1番26号

(72)発明者 西本 一夫

静岡県浜松市新都田1-8-1

(72)発明者 山田 均

静岡県浜松市新都田1-8-1

(72)発明者 三角 隆司

静岡県浜松市新都田1-8-1

(74)代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 離型性クッション材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 十分な離型性と弾性とを兼ね備え、しかも反復使用に耐え得る離型性クッション材を提供する。

【解決手段】 A)フッ素樹脂粉末を含有するフッ素ゴムを架橋してなり、かつ表面に該フッ素樹脂粉末の一部が露出する架橋フッ素ゴム表面層によって、B)フッ素ゴム成形体の少なくとも一面が被覆されていることを特徴とする離型性クッション材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A) フッ素樹脂粉末を含有するフッ素ゴムを架橋してなり、かつ表面に該フッ素樹脂粉末の一部が露出する架橋フッ素ゴム表面層によって、B) フッ素ゴム成形体の少なくとも一面が被覆されていることを特徴とする離型性クッション材。

【請求項2】 C) 金属板の片面または両面に、B') フッ素ゴムシートが積層され、B') フッ素ゴムシートの表面が、A) フッ素樹脂粉末を含有するフッ素ゴムを架橋してなり、かつ表面に該フッ素樹脂粉末の一部が露出する架橋フッ素ゴム表面層によって被覆されていることを特徴とする離型性クッション材。

【請求項3】 フッ素樹脂粉末がポリテトラフルオロエチレン粉末であることを特徴とする、請求項1または2に記載の離型性クッション材。

【請求項4】 A) 架橋フッ素ゴム表面層が、比重1.90～1.95のテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロブロピレン／フッ化ビニリデン三元共重合体を、該表面層中のフッ素ゴム100重量部に対して10～300重量部含有することを特徴とする、請求項1～3の何れか1項に記載の離型性クッション材。

【請求項5】 フレキシブルプリント回路基板製造において、該基板とカバーレイフィルムや補強基材とを接着する際に使用されるクッション材であって、請求項1～4の何れか1項に記載の離型性クッション材からなることを特徴とする、フレキシブルプリント回路製造用クッション材。

【請求項6】 フッ素樹脂粉末、未架橋フッ素ゴム、フッ素ゴム用架橋剤及び溶剤を含有する液状物をフッ素ゴム成形体の表面に施与し、溶剤を乾燥除去した後、100～300℃の温度で1分間～50時間保持して未架橋フッ素ゴムを架橋させることを特徴とする離型性クッション材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、離型性を有するクッション材、特にフレキシブルプリント回路基板の製造時の接着工程で用いられるクッション材に好適な離型性クッション材、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 フレキシブルプリント回路基板(以下、FPCと略す)は、薄く、軽く、柔軟で、精密配線が可能なフィルム基板であり、各種小型電器の出現に伴い、需要が大幅に拡大している。代表的なFPCは、ポリイミド等の樹脂フィルム上に金属箔の回路パターンを付し、さらにその上に、導電部と絶縁部とを区分するための樹脂製カバーレイフィルムが付された構造となっている。また、FPCによっては、補強が必要とされる部位に補強基材が接着される。

【0003】 ここで、カバーレイフィルムや補強基材の

接着は、エポキシ接着剤等を介してFPCに圧着することにより行われている。この工程では、接着剤を十分に硬化させるために、熱プレス等の手法が用いられる。その際、回路パターンや補強基材の凹凸を吸収し、接着を完全に行うためにクッション材が使用され、更にFPCとクッション材の間には、接着剤が貼り付くのを防ぐ目的から、離型性フィルムが配される。クッション材としては繊維補強したシリコーンゴムシート等が、離型性フィルムとしてはエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)やポリメチルペンテン樹脂(TPX)等のフィルムが使用されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記離型性フィルムは、加圧毎にFPCの凹凸が付されてしまう故、1回で使い捨てにせざるを得ない。また、上記クッション材であるシリコーンゴムシートは、耐熱性や復元性は優れるものの強度が不十分であり、それ故、熱プレスの際に割れや亀裂を発生する欠点がある。この点を改善すべく繊維等で補強しても、プレス時に繊維-ゴム間の剥離が生じ、それが部位毎のクッション厚の相違、さらにはFPCの接着不良をもたらす場合がある。繊維-ゴム間の剥離はまた、プレスを繰り返した際のクッション材自体の破壊の原因となる。そのため、シリコーンゴムクッション材もまた、数回の使用で廃棄されているのが現状である。そのため、離型性、復元性、耐熱圧縮性等の強度に優れ、繰り返し使用に耐え得る離型性フィルム及びクッション材が求められている。

【0005】 シリコーンゴム以上の耐熱性を有し、高強度を発現し得るゴムとして、フッ素ゴムが挙げられる。しかし、フッ素ゴムはエポキシ樹脂等との親和性が高く、接着剤が強固に貼り付いてしまう故、離型性フィルム無しでは使用できない。離型性フィルムを用いた場合にも、クッション材と離型性フィルムとが部分的に固着してしまい、作業性が極めて悪くなることがある。

【0006】 ゴムに離型性を付与する方法として、1) ゴム中にオイルを配合する方法、2) ゴム材料の表面近傍に架橋剤を含浸させて加熱し、表面近傍の架橋密度を高める方法(特公平5-21931号公報等参照)、3) シリコーンゴムをブレンドする方法(特開平5-339456号公報等参照)、4) ゴム材料の表面を樹脂等で被覆する方法、5) ゴム中にフッ素樹脂等の粉末を充填する方法等が知られている。

【0007】 しかしながら、1) の方法では、フッ素ゴムが炭化水素オイルやシリコーンオイルとの相溶性が低い故、オイルの滲出によるFPCの汚染、クッション材自体の強度低下と言った問題を生じる。2) の方法によればある程度の離型性を付すことが出来るが、後記する実施例にも示すように、その効果は満足し得るものではない。3) の方法にもまた、離型性が十分に付与されない、フッ素ゴムクッション材の強度が低下する等の欠点がある。また、4) の方法には、樹脂層の脱離、樹脂層の存在

によるゴム弾性の低下と言った問題がある。この点に関しては、例えば特開平1-141909号公報に記載されているように、硬化型ポリエスチル等の樹脂をシリルイソシアネート等のカップリング剤と組み合わせ、樹脂表面層の脱離を防止する技術も提案されている。しかしながら、後の実施例にも示すように、シリルイソシアネートを含有する樹脂液でフッ素ゴム材料の表面を処理しても、反復使用に耐え得る離型性は発現されない。また、5)のような単純充填法(特許第3009676号公報等参照)では、表面層に現れる樹脂粉末は少なく、十分な離型性が発揮されない。この点を解決すべく樹脂粉末充填量を増すと、ゴム材料の弾性及び強度の低下、架橋成形性の悪化と言った問題を生じる。

【0008】本発明はこのような状況に鑑みてなされたものであり、十分な離型性と弾性とを兼ね備え、しかも反復使用に耐え得る離型性クッション材を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】我々は上記問題点を解決すべく検討を重ねたところ、フッ素ゴム成形体上に、フッ素樹脂粉末を含有する架橋フッ素ゴムからなる表面層を形成させることができることを見出した。

【0010】すなわち本発明は、A) フッ素樹脂粉末を含有するフッ素ゴムを架橋してなり、かつ表面に該フッ素樹脂粉末の一部が露出する架橋フッ素ゴム表面層によって、B) フッ素ゴム成形体の少なくとも一面が被覆されていることを特徴とする離型性クッション材を提供する。また、本発明は、C) 金属板の片面または両面に、B') フッ素ゴムシートが積層され、B') フッ素ゴムシートの表面が、A) フッ素樹脂粉末を含有するフッ素ゴムを架橋してなり、かつ表面に該フッ素樹脂粉末の一部が露出する架橋フッ素ゴム表面層によって被覆されていることを特徴とする離型性クッション材を提供する。

【0011】本発明はまた、フレキシブルプリント回路基板製造において、該基板とカバーレイフィルムや補強基材とを接着する際に使用されるクッション材であつて、上記の離型性クッション材からなることを特徴とする、フレキシブルプリント回路製造用クッション材を提供する。

【0012】本発明はさらに、フッ素樹脂粉末、未架橋フッ素ゴム、フッ素ゴム用架橋剤及び溶剤を含有する液状物をフッ素ゴム成形体の表面に施与し、溶剤を乾燥除去した後、100～300℃の温度で1分間～50時間保持して未架橋フッ素ゴムを架橋させることを特徴とする離型性クッション材の製造方法を提供する。

【0013】ここで、フッ素樹脂粉末をフッ素ゴムと共にクッション材の表面層を構成させることが、本発明の重要な要件である。後記する実施例でも示すように、フッ素樹脂粉末をフッ素ゴム中に充填してシート状に成形しても満足な離型性が得られず、しかも強度低下を来

す。また、市販の表面処理剤でフッ素ゴム表面を処理しても、必ずしも良好な離型性が発現しない。一方、本発明に従い、フッ素樹脂粉末を含有する架橋フッ素ゴム表面層でフッ素ゴム成形体を被覆すると、良好な離型性が発現・保持され、しかもフッ素ゴム成形体により弾性が確保されるため、耐圧縮性等の強度に優れる離型性クッション材が得られる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。

【0015】本発明において、A) フッ素樹脂粉末を含有する架橋フッ素ゴム表面層(以下、単に「表面層」とよぶ)、B) フッ素ゴム成形体のいずれに関しても、原料のフッ素ゴムとしてどのようなものをも使用することが出来、その種類に特に制限はない。例として、ヘキサフロロプロピレン/フッ化ビニリデン二元共重合体(例えば、昭和電工デュポン(株)製のバイトンA、住友3M(株)製のフローレル、ダイキン工業(株)製のダイエル、アウジモント社製のテクノフロン等)、テトラフロロエチレン/ヘキサフロロプロピレン/フッ化ビニリデン三元共重合体(例えば、昭和電工デュポン(株)製のバイトンB、住友3M(株)製のフローレル、ダイキン工業(株)製のダイエル、アウジモント社製のテクノフロン等)、テトラフロロエチレン/プロピレンから主として成る共重合体(例えば、旭硝子(株)・日本合成ゴム(株)製のアーフラス等)、ペンタフロロプロピレン/フッ化ビニリデン二元共重合体、クロロトリフロロエチレン/フッ化ビニリデン二元共重合体、ペーフロロアルコキシ基を有するポリマー(例えばアウジモント社製のテクノフロンP7等)、フロロシリコーンゴム(例えばダウコーニング社のシラスチックLS)等を挙げることができるが、これらに限定されず、分子内にフッ素原子を有するゴムであれば、どのようなものでも使用することができる。複数のフッ素ゴムを併用することも可能である。勿論、A) 表面層、B) フッ素ゴム成形体の各原料ゴムは、同一でなくでも差し支えない。

【0016】しかしながら本発明においては、フッ素ゴムとして、主鎖が炭素原子から成り、また塩素原子を含まないものを使用するのが好ましい。より好ましくは、フッ化ビニリデン単位を構成単位とする二元系または三元系フッ素ゴムを使用する。特に、A) フッ素ゴム表面層に三元系フッ素ゴムを使用した場合、本発明の離型性クッション材を、より離型性及び耐薬品性に優れたものとすることが出来る。また、B) フッ素ゴム成形体に二元系フッ素ゴムを使用することによって、圧縮永久歪が小さく、より復元性に優れる離型性クッション性が得られる。

【0017】B) フッ素ゴム成形体は、上記原料フッ素ゴムを、ポリオール、ポリアミン、過酸化物等の架橋剤で架橋成形して得ることが出来る。架橋剤の例として、例

えばビスフェノールAF、ビスフェノールA、p,p'-ビフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ヒドロキノン、ジヒドロキシベンゾフェノン及びそれらのアルカリ金属塩等のポリオール架橋剤；例えばヘキサメチレンジアミン・カルバメート（デュポン社よりDiak No.1の商標で市販されている）、エチレンジアミン・カルバメート（デュポン社よりDiak No.2の商標で市販されている）、N,N'-ジシナミリデン-1,6-ヘキサンジアミン（デュポン社よりDiak No.3の商標で市販されている）、N,N'-ビス（o-メトキシベンジリデン）-1,6-ヘキサンジアミン、N,N'-ビス（p-メトキシベンジリデン）-1,6-ヘキシレンジアミン、N,N'-ビス（o-ヒドロキシベンジリデン）-1,6-ヘキシレンジアミン、N,N'-ビス（N,N'-ジメチル-p-アミノベンジリデン）-1,6-ヘキシレンジアミン、4,4'-ビス（アミノシクロヘキシリ）メタンカルバメート等のポリアミン架橋剤；例えばジt-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、t-ブチルクミルペルオキサイド、1,1-ジ（t-ブチルペルオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルペルオキシ）ヘキシン-3、1,3-ジ（t-ブチルペルオキシイソプロピル）ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ベンゾイルペルオキシ）ヘキサン、t-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、n-ブチル-4,4-ジ（t-ブチルペルオキシ）バレレート、 α , α' -ビス（t-ブチルペルオキシ-1-イソプロピル）ベンゼン、ベンゾイルペルオキシド等の過酸化物架橋剤が挙げられるが、これらに限定されない。

【0018】しかしながら本発明において、B)フッ素ゴム成形体は、ポリオールまたは過酸化物で架橋されていることが好ましい。これら架橋系はポリアミン架橋物に比べ圧縮永久ひずみが小さく、離型性クッション材として優れている。特に好ましくはポリオール架橋剤を使用する。このことによって、A)フッ素樹脂粒子含有架橋ゴム表面層がより剥がれ難くなり、離型性が長期間にわたって発現される。

【0019】架橋の際には、架橋促進剤、助剤等を併用するのが好ましい。ポリオール架橋、ポリアミン架橋の場合には、酸化マグネシウム(MgO)、水酸化カルシウム(Ca(OH)2)、酸化カルシウム(CaO)、酸化鉛(PbO)等の受酸剤が必須である。特にポリオール架橋においては架橋促進剤、例えばベンジルトリフェニルホスフィニウム=クロリド等の有機ホスホニウム塩、テトラブチルアンモニウム=クロリド等の第四アンモニウム塩、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン)、ヘキサメチレンテトラミン等の第三アミンを併用するのが好ましい。

【0020】架橋剤及び架橋促進(助)剤の量、並びに架橋方法に特に制限ではなく、当業者であれば意図する物性及び架橋(促進)剤の種類等に応じて任意に決定すること

が出来る。例えばフッ素ゴム100重量部に対し、約0.1～10重量部のポリオール、約10重量部以下の架橋促進剤、約1～20重量部の酸化マグネシウム、及び0～10重量部程度の水酸化カルシウムを配合し、約100～300℃の温度で1分間～100時間加熱することによって架橋物を得ることが出来る。加熱方法としては、熱プレス、熱空気等の手法を探ることが出来るが、これらに限定されない。放射線等による架橋法を用いても良い。フッ素ゴムの架橋方法は周知のものであり、当業者であれば所望の成形体を得ることは容易であろう。

【0021】上記の他、B)フッ素ゴム成形体中に、カーボンブラック、黒鉛、補強繊維、加工助剤、軟化剤、カップリング剤等の種々の公知の配合物を配合することが出来る。特に、MT-カーボン、FT-カーボン、SRF-カーボン等のカーボンブラックを、ゴム100重量部に対して5～50重量部配合するのが好ましい。このことによって、離型性クッション材の耐熱圧縮性をさらに優れたものとすることが出来る。

【0022】A)表面層中のフッ素樹脂粉末としては、種々の公知のフッ素樹脂からなる粉末を使用することが出来る。例として、テトラフロロエチレン(PTFE)、テトラフロロエチレン/パーフロロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニル、クロロトリフロロエチレン、エチレン/クロロトリフロロエチレン共重合体(ECTFE)、エチレン/テトラフロロエチレン共重合体(ETFE)、テトラフロロエチレン/ヘキサフロロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフロロエチレン/ヘキサフロロプロピレン/フッ化ビニリデン三元共重合体(THV)等からなる粉末を挙げることができるが、これらに限定されない。また、複数種のフッ素樹脂粉末を併用することも可能である。

【0023】しかしながら本発明においては、フッ素樹脂粉末としてPTFE、PFA、FEP、ETFEのいずれかの粉末を使用するのが好ましい。特に好ましくは、PTFE粉末を使用する。このことによって、より離型性に優れたものとすることが出来る。PTFE粉末は例えば、ダイキン工業(株)よりポリフロンTFEやルブロンの商標で、旭硝子(株)よりフルオンの商標で、それぞれ市販されている。放射線で架橋されたPTFE粉末を使用しても良い。架橋PTFE粉末は、例えば日立電線(株)より、XF-0の商標で市販されている。

【0024】これらフッ素樹脂粉末の粒径に特に制限はないが、好ましくは0.1～100μm、より好ましくは0.2～50μm、特に好ましくは0.5～20μmである。粒径が大だと、A)表面層からフッ素樹脂粉末の脱離が起こり易く、離型性的保持に悪影響を及ぼす。粒径が小さすぎると、フッ素樹脂粉末同士が凝集し、取り扱いが困難となるばかりでなく、A)表面層中のフッ素樹

脂粉末の分散性が悪くなり、離型性のバラツキが生じる。

【0025】A)表面層は、上記フッ素樹脂粉末とフッ素ゴムとから成る。両者の比率に特に制限はないが、表面層中のフッ素ゴム100重量部に対し、フッ素樹脂粉末を約50～250重量部、特に100～200重量部配合するのが好ましい。フッ素樹脂粉末量が少ないと表面に露出するフッ素樹脂粉末が少なくなり、離型性が発現し難く、多すぎると該表面層の形成が困難となる。

【0026】また、A)表面層中のフッ素ゴムは任意の方法で架橋されていて良いが、好ましくはB)フッ素ゴム成形体と同様、ポリオール架橋とする。このことによって、A)表面層は熱空気による架橋が可能となり、離型性クッショング材の製造法をより自由に設定することが出来る。架橋剤、促進剤等の種類及び配合量は、B)フッ素ゴム成形体におけるのと同じでも異なっていても良いが、先に例示した一般的な配合とするのが好ましい。

【0027】A)表面層にさらに、黒鉛及び／またはカーボンブラックを、A)表面層中のフッ素ゴム100重量部に対し、10～100重量部配合することもできる。好ましくはMT-カーボン、FT-カーボン、SRF-カーボン等を、10～150重量部程度、特に20～100重量部程度使用する。このことによってA)表面層の離型性をさらに高めることが出来、また、機械的強度が大きく改善される。

【0028】離型性クッショング材の離型性をさらに改善するために、比重1.90～1.95のテトラフロロエチレン／ヘキサフロロプロピレン／フッ化ビニリデン三元共重合体を、A)表面層中に含有させることもできる。上記比重のテトラフロロエチレン／ヘキサフロロプロピレン／フッ化ビニリデン三元共重合体自体は公知であり、例えば住友3M(株)より、THV200G、THV200Pの商標で市販されている。このポリマーは、その構成単位の種類が三元系フッ素ゴムと同一であるが、フッ化ビニリデン単位のモル比がフッ素ゴムよりも低くなっている。そのため比重が約1.90以上と高く(三元系フッ素ゴムでは1.85～1.88程度)、また、強度や離型性等の物性がPTFEに近いポリマーとなっている。一方でPTFEとは異なり、THFやケトン、エステル等の溶剤に可溶なので、溶液の形でフッ素ゴムと混練することができる。フッ素ゴムとの共架橋も可能である。本三元共重合体の配合量は、A)表面層中のフッ素ゴム100重量部に対して約500重量部以下、特に10～300重量部程度とするのが好ましい。

【0029】また、A)表面層には、上記の他にジオクチルフタレート等の可塑剤、加工助剤、カップリング剤等を配合させても良い。

【0030】上記B)フッ素ゴム成形体を、A)表面層で被覆する方法は任意である。例えば、B)成形体を予備成形し、これにA)表面層のフッ素樹脂粉末を含有するフッ素

ゴムのプレポリマーから成るフィルム、シート等を重ねてプレスし、加熱することによって本発明の離型性クッショング材とすることができます。また、両者を同時に押出し、熱空気等で架橋しても良い。

【0031】しかしながら本発明の離型性クッショング材は、フッ素樹脂粉末、未架橋フッ素ゴム、フッ素ゴム用架橋剤及び溶剤を含む液状物をB)フッ素ゴム成形体の表面に施与し、溶剤を乾燥除去した後、100～300℃の温度で1分間～50時間保持して未架橋フッ素ゴムを架橋させて製造することが好ましい。液状物を使用することによって、B)フッ素ゴム成形体を、従って離型性クッショング材を所望の形状のものとすることが出来る。

【0032】また、本発明の離型性クッショング材においては、クッショング性と耐熱圧縮性等の機械的強度の観点から、A)表面層はあまり厚くないことが好ましい。A)表面層の厚みは、好ましくは1～500μm程度、より好ましくは2～200μm程度、特に好ましくは5～100μm程度である。こうした薄いA)表面層を作成する上で、フッ素樹脂粉末、未架橋フッ素ゴム、フッ素ゴム用架橋剤等を溶剤を用いて液状とし、B)フッ素ゴム成形体上に施与するのが最も容易である。

【0033】尚、溶剤としては、フッ素ゴムの良溶媒であるアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル等のエステル系溶剤；THF、ジオキサン等が好ましい。少量のトルエン、メタノール、エタノール等を加え、溶解度を調整しても良い。これら溶剤の使用量にも特に制限はないが、作業性の観点から、固形分濃度が5～90重量%程度、特に10～70重量%程度となるように設定するのが好ましい。こうして作られた液状物は、ロール塗布、刷毛塗り、噴霧、浸漬等の任意の慣用の方法で、B)フッ素ゴム成形体、例えばシートの1面または両面に施与することが出来る。この液状物を施与した後、溶剤を乾燥除去し、上記条件で熱処理することによって、A)表面層が形成される。

【0034】また、A)表面層でB)フッ素ゴム成形体を被覆する際の、B)フッ素ゴム成形体の架橋度は任意である。離型性クッショング材の寸法制度を高める目的からはB)フッ素ゴム成形体は高度に架橋されていることが好ましく、A)表面層の定着度を高める目的からはB)フッ素ゴム成形体の架橋度は低目であることが好ましい。また、B)フッ素ゴム成形体として、未架橋のプレ成形体を使用することもできる。

【0035】本発明の離型性クッショング材はまた、C)金属板の片面または両面にB')フッ素ゴムシートが積層され、かつB')フッ素ゴムシートの表面がA)表面層によって被覆された構造であっても良い。金属との積層物とすることによって、離型性クッショング材の取り扱い性が改善され、FPC接着工程を自動化し得る利点が生じる。

【0036】C)金属板の厚みは任意であるが、好ましく

は約0.05～1mm、より好ましくは約0.1～0.5mmとする。金属板の種類にも特に制限はなく、鋼板、ステンレス板、アルミ板等、所望の金属板を使用することが出来る。

【0037】C)金属板へのB')フッ素ゴムシートの積層方法には、特に制限はない。例えばC)金属板と未架橋フッ素ゴムとを金型内で加硫接着しても良く、また、架橋済みのB')フッ素ゴムシートを接着剤等でC)金属板と貼り合わせても良い。さらには、未架橋フッ素ゴムを溶剤で液状とし、C)金属板上に施与、乾燥し、任意的に架橋することによって積層物を得ることも出来る。溶剤の種類、乾燥及び架橋の条件としては、A)表面層を形成する場合と同様のものを選択することが出来る。尚、C)金属板には、予めサンドblast、プライマー施与等の処理を行っておくのが好ましい。

【0038】上記の任意の方法で作られたC)金属板/B')フッ素ゴムシートの積層物に、上記した方法と同様にして、A)表面層を形成させる。尚、B')フッ素ゴムシート、A)表面層を、いずれも液状物の形で積層することにより、離型性クッション材の製造工程を自動化することも可能である。

【0039】本発明の離型性クッション材は、離型性に優れる故、熱硬化型接着剤、ホットメルト型接着剤、エマルジョン型接着剤、例えばエポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、ポリウレタン系接着剤、シリコーン系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、ポリイミド系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリ酢酸ビニル系接着剤、エチレン-酢酸ビニル共重合体系接着剤、塩化ビニル系接着剤、さらには、NR、NBR、SBR、IIR、CR等のゴムラテックス接着剤等が直接接触する部位で使用することが出来る。また、フッ素ゴムをベースとしているために、機械的強度、復元性、耐熱性等に優れる。それ故、熱プレス、熱ロール等、高温で加圧される部位での使用に耐え得る。特に、FPC基板にカバーレイや補強板を接着する工程でのクッション材としての使用に好適である。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0041】【実施例1～6】テクノフロンNM(アジモント社製二元系フッ素ゴム)100重量部に、PTFE粉末(ダイキン工業(株)製のポリフロンTFE M-12, 粒径25μm)200重量部、SRF-カーボン((株)旭化成製#50)50重量部、水酸化カルシウム3重量部、酸化マグネシウム3重量部、DBU2重量部、ビスフェノールAF3重量部を配合し、酢酸プロピル400重量部を加えて液状物を調製した。

【0042】上記とは別に、下記の各種原料ゴム100重量部に、SRF-カーボン((株)旭化成製#50)5

0重量部、水酸化カルシウム3重量部、酸化マグネシウム3重量部、DBU2重量部、ビスフェノールAF3重量部を、ゴム練りロールを用いて練り込んだ。得られた配合ゴムを金型内に配し、熱プレスで300×150×2mmのシートへと架橋成形した。

①バイトンA、デュポン・ダウエラストマー社製二元系フッ素ゴム

②バイトンB、デュポン・ダウエラストマー社製三元系フッ素ゴム

③フローレルFLS-2650、住友3M(株)製二元系フッ素ゴム

④テクノフロンNH、アジモント社製二元系フッ素ゴム

⑤テクノフロンNMR、アジモント社製二元系フッ素ゴム

⑥テクノフロンNM、アジモント社製二元系フッ素ゴム

【0043】得られた各ゴムシートに上記液状物をハンドロールにより塗布し、乾燥厚50～70μmのフッ素樹脂含有層を付した。これをオープン中に入れ、70℃で1時間熱風乾燥した後、230℃の温度に4時間保持した。

【0044】上記により表面層を付した各ゴムシートについて、接着試験及び引張試験を行った。引張試験は3号ダンベルを用い、JIS K6251に従い行った。また、接着試験は、JIS K6854に従う引張剪断試験を行った。

【0045】すなわち、上記ゴムシートから150×25mmの短冊状試験片を打ち抜き、表面層を付した面の端

30から12.5×25mmの部分に接着剤を塗布した後、同様に調製したもう1枚の試験片の表面層塗布面と重ね合わせ、接着剤を硬化させて測定サンプルとした。接着剤としては油化シェルエポキシ(株)製エピコート828/エピキュアEMI24混合物(100/4)を用い、100℃で2時間硬化させた。本試験は接着強度を測定するものであるが、今回は他に、測定サンプル(5体)の内で破断を伴わずに接着面で離型性したもの比率を「剥離率」として計算し、接着強度と共に離型性の指標とした。尚、剥離はしたものの試験片の一部に亀裂が入った試験片は、0.5体として計算した。また、離型性の良好なサンプルについては、接着試験後に接着部のエポキシ樹脂を剥がし、エタノールで洗浄した後、再度の接着試験を行った。

【0046】試験結果を表1に示すが、本発明に係る各実施例の離型性クッション材が十分な強度を保持しながら優れた離型性を示すことが明らかである。尚、実施例6のゴムシートに180℃で100kgf/cm²の圧力を5分間掛けても、割れや亀裂を生じなかった。この加圧操作を5分間の間隔を置いて5回繰り返したところ、5回目の加圧後においても割れ、亀裂の発生は認められなかった。

II

【0047】[比較例1、2] テクノフロンNM100重量部に、PTFE粉末(ダイキン工業(株)製のポリフルオロTFE M-12, 平均粒径2.5μm)15重量部(比較例1)または50(比較例2)重量部、SRF-カーボン((株)旭カーボン製旭#50)20重量部、水酸化カルシウム3重量部、酸化マグネシウム3重量部、DBU2重量部、ビスフェノールAF3重量部を配合し、ゴム練りロールを用いて練り込んだ。得られた配合ゴムを金型内に配し、熱プレスで300×150×2mmのシートへと架橋成形した後、オープン中で230℃の温度に4時間保持した。

【0048】得られたゴムシートには、所々に気泡が入っていた。これは、PTFE粉末が一部凝集し、架橋開始時のガス抜きがうまくいかなかったものと思われる。

これらゴムシートについて、実施例6と同様、180℃*

表1 各サンプルの原料ゴムと物性試験結果

実施例*	1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6						比4:比2	
	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(6)	PTFE充填
原料ゴム 備考	本発明							
接着強度-1回目(MPa)	0.16	0.10	0.09	0.15	0.17	0.15	>0.3	>0.3
剥離強率-1回目(%)	100	100	100	100	100	100	0	0
接着強度-2回目(MPa)	0.16	0.11	0.10	0.16	0.18	0.14	-	-
剥離強率-2回目(%)	100	100	100	100	100	100	-	-
引張強さ(MPa)	13.3	14.2	11.9	15.2	10.7	13.1	6.89	3.57
切断時伸び(%)	238	202	198	213	211	243	135	109

*「比」は比較例を示す

【0051】[実施例7～11、比較例3～5] 二元系フッ素ゴム(住友3M(株)製のフローレルFC-2145)100重量部に、MT-カーボン(Cancarb社製のサーマックスN990)30重量部、酸化マグネシウム5重量部、VC20(デュポン・ダウエラストマー社製架橋促進剤)2重量部、VC30(デュポン・ダウエラストマー社製架橋剤)4重量部を配合し、ゴム練りロールを用いて練り込んだ。得られた配合ゴムを金型内に配し、熱プレスを用いて200℃×12分間の条件で300×150×2mmのシートへと架橋成形した後、オープン中で200℃の温度に20時間保持した。

【0052】上記で得られた各ゴムシートに、表2に記した配合の各液状物を施与し、オープン中で70℃×30分間熱風乾燥した後、表2記載の条件で焼き付けた。尚、表2記載の原材料は、それぞれ以下のものを示す。
M-111: ダイキン工業(株)製のPTFE粉末、平均粒径3.3μm
M-137: ダイキン工業(株)製のPTFE粉末、平均粒径4.00μm
AT-No.15: オリエンタル産業(株)製の黒鉛粉末、平均粒径1.2μm
THV200G: 住友3M(株)製のテトラフロロエチレン/ヘキサフロロプロピレン/フッ化ビニリデン三元共重合体、比重1.95

*で100kgf/cm²の圧力を5分間掛ける加圧試験を行つたところ、いずれのシートも1回で割れてしまった。また、これらゴムシートについて実施例1～6と同様の接着試験及び引張試験を行つた。

【0049】結果を表1に示すが、実施例の離型性クッション材とは異なり、これらゴムシートクッション材はいずれも、1回目の接着試験において剥離前にゴムが切断してしまい、離型性が不十分なことが明らかである。また、耐圧縮性だけでなく、引張強さの点でも実施例6より低い値を示しており、強度的に劣ることが明示された。

【0050】

【表1】

10

30

エムラロン312: アチソン社製のコーティング剤、フッ素樹脂粉末と熱硬化性アクリル樹脂とから成る

エムラロン345: アチソン社製のコーティング剤、フッ素樹脂粉末と熱硬化性ポリウレタンとから成る

SAT-500F: シンコー技研(株)製のゴム用表面処理剤、ポリエステルとシリルイソシアネート及び酢酸エチルを含有する

【0053】焼き付け処理まで終えた各ゴムシートについて、実施例1～6と同じ接着試験を行つた。結果を表2に示す。

【0054】[比較例6] デュポン・ダウエラストマー社製ST-1(フッ素ゴム用架橋剤、促進剤を含有)をアセトン/メタノール(1/1)混合溶媒で2倍容量に希釈し、フッ素ゴム処理液を調製した。一方、実施例7～11と同一の配合及び一次架橋条件で、フッ素ゴムシートを調製した。この二次架橋前のゴムシートを、先に調製したフッ素ゴム処理液中に室温で15分間浸漬した。ゴムシートを取り出し、4時間風乾、120℃×90分間熱風乾燥した後、200℃×20時間の二次架橋を行つた。こうして処理したゴムシートについて、実施例1～6と同じ接着試験を行つた。結果を表2に示す。

【0055】

【表2】

40

表 2 A)層原液の配合と接着試験結果

実施例*	7	8	9	10	11	比3	比4	比5	比6
バイトンB	100	100	100	100	100	-	-	-	-
M-111	150	-	-	-	100	-	-	-	-
M-137	-	150	100	100	-	-	-	-	-
サマックN990	50	50	-	80	-	-	-	-	-
AT-No.15	-	-	80	-	-	-	-	-	-
THV200G	-	-	-	100	100	-	-	-	-
酸化マグネシウム	2	2	2	5	3	-	-	-	-
水酸化カルシウム	3	3	3	2	3	-	-	-	-
VC20	3	3	3	4	4	-	-	-	-
VC30	6	6	6	6	6	-	-	-	-
酢酸エチル	300	300	300	-	-	-	-	-	-
THF	-	-	-	350	300	-	-	-	-
アセトニトリル(1/1)	-	-	-	-	-	-	-	100	-
エムラロン312	-	-	-	-	100	-	-	-	-
エムラロン345	-	-	-	-	-	100	-	-	-
SAT-500F	-	-	-	-	-	-	100	-	-
ST-1	-	-	-	-	-	-	-	-	100
焼き付け温度(°C)	200	200	200	200	200	150	120	100	200
焼き付け時間(min)	60	60	60	60	60	30	20	10	10
接着強度-1回目 ^{a)}	0.16	0.18	0.15	0.09	0.10	0.14	0.22	0.12	0.20
着剝離確率-1回目 ^{b)}	100	100	100	100	100	100	100	100	60
接着強度-2回目 ^{a)}	0.13	0.19	0.15	0.11	0.09	>0.3	>0.3	>0.3	>0.3
着剝離確率-2回目 ^{b)}	100	100	100	100	100	30	20	10	20

*「比」は比較例を示す # 単位:重量部 a)単位:MPa b)単位:%

【0056】本発明に従い、B)架橋フッ素成形体(シート)にA)表面層を付した離型性クッション材は、1回目、2回目共、全試験片が破断を伴わずに剥離した。一方、本発明の範囲外の表面処理剤を施与したフッ素ゴムシートは、サンプルによっては1回目の接着試験で本発明品以上の離型性を示したにも拘わらず、2回目の接着試験では過半数の試験片が剥離前に破断してしまった(比較例3~5)。比較例6のST-1処理は、フッ素ゴムシート表面の架橋密度を高めて離型性の改善を目指したものであるが、十分な離型性は得られなかつた。これらのことから、本発明の離型性クッション材が接着-剥離の繰り返しに対して優れた耐性を有することが明らかである。

【0057】[実施例12] 400×300×0.25mmのアルミニウム板の片面を、#100の紙やすりで研磨した後、水洗、乾燥した。研磨面にメタロックS-7(東洋化学研究所(株)製の金属-フッ素ゴム間用加硫接着剤)をスプレー塗布し、30分間風乾した。

【0058】また、フローレルFT-2230(住友3M(株)製の三元系フッ素ゴム)100重量部に、SRF-カーボン((株)旭カーボン製旭#50)15重量部、酸化マグネシウム5重量部、水酸化カルシウム2重量部、VC20(促進剤)3重量部及びVC30(架橋剤)6重量部を配合し、ゴム練りロールを用いて練り込んだ。この配合ゴムを次に、200重量部のメチルエチルケトンに溶解し、上記アルミニウム板のメタロック塗膜上に施与し、70°Cで20分間乾燥後、230°Cのオーブン中で5分間保持した。乾燥膜厚は約100μmであった。

【0059】次いで、実施例1~6で使用したのと同一のゴム液(テクノフロンNM、PTFE粉末、SRF-カーボン等を含む液状物を上記ゴム膜上に塗布し、70°Cで20分間乾燥後、230°Cのオーブン中で15分間保持した。

【0060】得られたアルミニウム板/フッ素ゴム膜/表面層の積層物について、実施例1~6と同じ接着試験を行ったところ、1回目、2回目共、全サンプルがフッ素ゴム膜の破断、アルミニウム板-フッ素ゴム膜間の剥離を伴うことなく、エポキシ接着剤界面で剥離した。接着強度も1回目0.13MPa、2回目0.14MPaと、良好であった。また、この積層物について、実施例6と同様、180°Cで100kgf/cm²の圧力を5分間掛ける加圧試験を行ったところ、5回加圧後にもフッ素ゴム層の割れ、亀裂、フッ素ゴム膜とアルミニウム板との剥離等は観察されなかった。これらのことから、本積層物は耐圧縮性に優ることが明らかである。

【0061】[実施例13] 300×300×1mmのアルミニウム板の片面を、実施例12と同じ操作でメタロック処理した。また、別途に、実施例12と同一配合のゴムコンパウンド(フローレルFT-2230ベース)を調製した。

【0062】そして、300×300×mmサイズの金型内に上記アルミニウム板及びゴムコンパウンドを挟み、200°Cで12分間プレスした。尚、ゴムコンパウンドは、アルミニウム板のメタロック処理面に配置した。

【0063】得られたアルミニウム板/フッ素ゴム膜/表面層の積層物について、実施例1~6と同じ接着試験を行ったところ、1回目、2回目共、全サンプルがフッ素ゴム膜の破断、アルミニウム板-フッ素ゴム膜間の剥離を伴うことなく、エポキシ接着剤界面で剥離した。接着強度も1回目0.12MPa、2回目0.12MPaと、良好

であった。また、この積層物について、実施例6と同様、180°Cで100kgf/cm²の圧力を5分間掛ける加圧試験を行ったところ、5回加圧後にもフッ素ゴム層の割れ、亀裂、フッ素ゴム膜とアルミニウム板との剥離等は観察されなかった。これらのことから、本積層物は耐圧縮性に優れることが明らかである。

【0064】

【発明の効果】上記のように、本発明によれば、良好な離型性と耐圧縮性とを発現し、FPC製造工程等での繰り返し使用に耐え得るクッション材が提供される。従来のクッション材が離型性フィルムを必要としていたこと、フッ素ゴムに汎用の表面処理剤を施与しただけでは良好な離型性が得られなかつたことに鑑み、本発明の効果は顕著である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 L	15/02	C 0 8 L	15/02
	27/16		27/16
	27/18		27/18
	27/20		27/20

F ターム(参考) 4F006 AA18 AB19 BA11 CA08
 4F070 AA23 AA24 AB11 AB16 AC04
 AC13 AC37 AC43 AE08 AE28
 DB06 DC13
 4F100 AA37H AB01B AK17A AK17B
 AK17C AK18A AK18C AL01A
 AL01C AN02A AN02C BA02
 BA03 BA06 BA07 BA10A
 BA10C DD02A DD02C DE01A
 DE01C EH46 EH462 EJ05
 EJ05A EJ05C EJ052 EJ42
 EJ422 EJ86 EJ862 GB41
 JK08 JK14A JK14C JL14
 4J002 BB10W BD12W BD13W BD14W
 BD14X BD15W BD15X BD16X
 FD010 FD020 FD140 GH00
 GQ00

THIS PAGE BLANK (USPTO)